

3-9817-TS
US 5,110,492

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 昭61-51557

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)3月14日

G 01 N 27/58
// H 01 M 8/12

7363-2G
7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 強化固体電解質機能素子

⑮ 特 願 昭59-172352

⑯ 出 願 昭59(1984)8月21日

| | | | |
|---------|------------|------------------|-------------|
| ⑰ 発 明 者 | 小 島 孝 天 | 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 | 日本特殊陶業株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 石 黒 宏 之 | 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 | 日本特殊陶業株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 川 地 良 毅 | 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 | 日本特殊陶業株式会社内 |
| ⑰ 発 明 者 | 山 田 哲 正 | 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 | 日本特殊陶業株式会社内 |
| ⑰ 出 願 人 | 日本特殊陶業株式会社 | 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 | |
| ⑰ 代 理 人 | 弁理士 加藤 朝道 | | |

1. 発明の名称

強化固体電解質機能素子

2. 特許請求の範囲

(1) 板状のジルコニア固体電解質を備え、その光陰極には両側に電極が被覆された電気化学的作動部分を持ち、その元極は固定部分をなし、光陰極と元極の中間部分はアーミッドとなる板状ジルコニア固体電解質機能素子においてジルコニア固体電解質層の厚くともアークミッドから固定部にかけて両側にトポジルコニア固体電解質層よりも組成が異なる小さい電気絶縁性のセラミック材の強化電極を形成したことを特徴とする板状ジルコニア固体電解質機能素子。

(2) 両記セラミック材が(2-アルミナ)であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の板状ジルコニア固体電解質機能素子。

(3) 両記ジルコニア固体電解質が、正として酸化イットリウムにより安定化もしくは部分安定化されていることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の板状ジルコニア固体電解質機能素子。

1項記載の板状ジルコニア固体電解質機能素子。

(4) 両記ジルコニア電解質層と被覆層をなすセラミック材の組成割合率の比が1.01~1.08であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の板状ジルコニア固体電解質機能素子。

(5) 両記被覆層の厚みがジルコニア固体電解質層の厚みに対して1/100~20/100であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の板状ジルコニア固体電解質機能素子。

両記ジルコニア固体電解質層の厚さが0.1~2.0mmであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の板状ジルコニア固体電解質機能素子。

(6) リード部を両記絶縁性セラミック材の両面に設けたことを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の板状ジルコニア固体電解質機能素子。

3. 発明の詳細な説明

(本頁上の11図分)

よ効用は、板状ジルコニア固体電解質製造工程に関するものでさらに詳しくは、機械的強度に関わるため、加えて、組立て時や、使用時の引張応力を大幅に減少させることができ、さらにリード部の脆性が従来のものに比べて改善された板状ジルコニア固り電解質製造工程に関するものである。

(従来の技術およびその問題点)

近頃、セラミックセンサに対する関心は急速に高まりつつあり、その適用範囲も拡大しつつある。特にジルコニアセラミックを利用した酸素センサは、応答が速く、起電力が安定で広範囲の温度分圧を検出できる上、高温にもよく耐えるなどの特長があるため自動車エンジンの燃焼制御用、家庭用ガス配管システムの不完全燃焼検知用を始めとする省エネルギー、工業防汚等を目的とした様々な分野で使用されている。

この酸素センサの検出素子は、一般に、安定化もしくは部分安定化したジルコニア固体電解質焼結体の両面に白金電極を取り付けて構成されるが、

とする、この保護層は少くともアーム部及び固定部を含み、必要に応じ、電極部を除く板状焼結体の一部または全面に均一に形成する。

この方式で行なうと、保護層と基材とが一体化し収縮し、基材と保護層とが相干渉して、基材のみの焼結体に比べ、2倍以上の機械的強度を得ることができる。この発明では、保護層として用いる α - Al_2O_3 質自身の強度をも上げる。これは、基材に保護層をコーティングした後に行なう焼成の際、基材と保護層(コート材)の収縮率(生寸法/焼成後寸法)を異なる組合せにしたこと、具体的には保護層の収縮率を基材に比べ小さくしたことにより、コート材が基材の焼成時収縮により、本次の収縮以上に縮んで、緻密化し、また圧縮応力を生じているためと考えられる。このコート材と基材との収縮率の相対比は、 α が大きいほど効果が大きいと考えられるが、焼結体にキレ、ソリ等が入らないことが所望である。好ましくは、基材の収縮率/コート材の収縮率 $=1.01 \sim 1.08$ である。保護層は α - Al_2O_3 質であ

り、 α が α - Al_2O_3 に近しい程度しかないので、加えて、組立て時や使用時に破損し易く、機械的強度に優れた検出素子の開発が望まれていた。

(問題点の解決手段)

以上のような問題点は、部分安定化または安定化ジルコニア固体電解質の両面にそれよりも引張力の小さい電気絶縁性セラミック材の強化被覆層を形成したことを特徴とする板状ジルコニア固体電解質を基板とし、その上に電極およびリード部を被覆して成る強化ジルコニア固体電解質製造工程により解決されることを見出した。

本発明の板状ジルコニア固体電解質製造工程に用いる部分安定化または安定化ジルコニア強化焼結体は、部分安定化または安定化ジルコニアを板状に成形し、その両面に所定の厚みのアルミナ(Al_2O_3)質の保護層(強化被覆層)を設ける。この保護層と本体を同時に焼結し、板状焼結体を得る。この場合好ましくはジルコニア(ZrO_2)系板状焼結体(基材)に対し、アルミナ保護層の厚さ(片側)を $1/100 \sim 20/100$

り、 α - Al_2O_3 が好ましく、純度は90%以上が好ましい。このことは、あくまでも相対的な立場上で熱的、化学的に安定な α - Al_2O_3 が充分に入っている方がよいという考えからである。

次にこの発明では、 ZrO_2 質の基材とコート材とを一体化する必要があり、また緻密なコート材を必要とするので、基材の焼結温度において、コート材を焼結する必要がある。したがって、望ましくはコート材に焼結助剤を含有するのがよい。

以下強化焼結体の好ましい製造方法の西語について説明する。 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 CaO 、 MgO 等の安定化剤原料を所定量添加しボールミル等で混合する(なおこれらの安定化剤は通常 $1 \sim 10$ 重量%含有できる)。この混合体を焼結した板状焼結し、できた板状焼結体を磨削し、基材に有機系バインダー等を被覆し、ドクターブレード法、押出法、プレス法などによりシート状に成形し、固体部分安定化および安定

化ZrO₂質の本体基地を得る。絶力、A₂O₃、鉛鉛に有機系バインダーを配合し、これをペースト状に作成し、コート材を得る。

基板基地の表面および裏面にペースト印刷法または熱圧法によりコート材を被覆し、これを酸化雰囲気下で1500で-1550で、1-4時間焼成し、こうして部分安定化および安定化ZrO₂質の保護層付きの板状焼結体ができる。このようにして作成した板状焼結体は、後述する実験データが示すようにA₂O₃、の曲げ強度よりも高い曲げ強度を確保することができる。

このようにして製造可能な強化焼結体本体の厚さは、およそ0.1-5mmであり、同一強度のものを従来の非強化焼結体と比較すれば、約50-80%の強度が良い。

本発明の強化固体電解質板要素子は、上述のようにして製造した強化ジルコニア固体電解質板の片面に、当業界で公知の方法、たとえばスクリーン印刷法などにより電極およびリード線をつける

ことによって得ることができる。電極およびリード線としては適当なものが用いられる。

第3図に本発明の強化ジルコニア固体電解質板要素子の典型的な焼成例を示す。必要に応じて、アーム型の表面にさらにアルミナ焼成層を設け、リード線の絶縁層が被覆して覆れた要素子を得ることもできるし、また、要素子の表面全体に多孔質の保護層を設けて電極およびリード線を腐蝕性ガスの影響を受けにくくすることもできる。多孔質の材質はA₂O₃であっても良いし、他のセラミックスでも良い。

本発明の応用としては、固体電池、固体ポンプ等が考えられ、その場合、公知の付加的構造を付加して用いる。また、アーム型のみならず、電気化学的作動部の電極を狭く四隅周囲にもアーム型と同様のセラミック被覆層を施すことができ、さらに安定性を向上できる。

(実施例)

次に本発明を実施例を用いて説明する。

1. 板状要素子の強度比較(1)

のシートも作成した。

① 基板シートの上にイ)スクリーン印刷にて厚5で得たペーストを使いコートした。ロ)で厚5で得た50μmのシートを熱圧法にてラミネートした。こうして製造された基板を厚5mm、長さ45mmに切断し、1520で4時間焼成して試験片を得た。

第1図から明らかのように、作寸法にて30μm厚スクリーン、50μm厚ラミネート、100μm厚ラミネートのいずれの板状焼結体も、基板のみからなる焼結体、あるいはコート材のみの焼結体よりも曲げ強度が大幅に向上することがわかった。また、250で、1000時間耐久テスト後も50k_g/cm²の強度を示し、良好な安定性も保っている。

2. 板状要素子の強度比較(2)

① ZrO₂、鉛鉛(平均粒径2μm、純度99%)にY₂O₃を6mol%添加し、有機バインダーを加えて厚0.8mm(長さ0.7mmとした)のシートを作成した(これを図1とす

以下に示すようにして、ジルコニア固体電解質両面にアルミナ層をコートした強化ジルコニア固体電解質試験片を作成し、スパン間隔18mm、3点支持法で曲げ強度を測定した。その結果を第1図に示す。

② 純度99%、平均粒径2-3μmのZrO₂、厚0.94mm、1%にY₂O₃、鉛鉛を6mol%添加し、湿式にて5時間混合する。

③ 乾燥後1300で×2時間の焼成を行ない、予反応させた。

④ 乾燥粉末を50時間焼成後、試験片を得た。

⑤ 基板にバインダー(ポリビニールブタレン)を15重量%添加しトルエン等を配合し、厚0.7mmのシート状に成形した。

⑥ コート材としてA₂O₃、92%(純度不純物S10、5%Me₂O2%)平均粒径1-2μmを有機系バインダー(ポリビニールブタレン10-1%)にアセトンの溶液を配合しペーストを厚0.8mm(長さ0.7mmとした)のシートを作成した(これを図1とす

6) .

平均粒径1.5 μ mのAl₂O₃ (純度92%、SiO₂ 5%、MgO 2%、CaO 1%) に有機バインダー (ポリビニルブチラール) を10wt%添加したものでペーストを作成し (コート1) さらにシートを作成した (コート2) .

さらにこのペースト材料に平均粒径2 μ m、純度99%のZrO₂ を2wt% (~5wt%) 添加しペーストを作成した (コート3) .

半固体Iにコート1をスクリーンにて60 μ m程度で片面印刷した。また半固体Iにコート2を熱圧着法 (80℃) にてラミネートした。

半固体Iを250℃で10時間行ない、これらの材料を縦5mm長さ45mmに切断し、大気中、1520℃で4時間焼成した。焼成物についてスパン間18mmで3点支持法にてベンディングテストした。その結果を表1.2に示す。

表 1.2

| | 内 容 | 半のコー ト厚 / 半 固体厚 | 抗折強度 kg/cm ² | 備 考 | 試 験 |
|----------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------------|---------------|-----|
| 半固体 I.245 コート材 I.198 | 21 半固体Iのみ | 0 / 0.8 | 18 ~ 21 | —— | 外 |
| | 22 半固体I + コート1 片面 | 0.05/0.8 | 50 ~ 55 | 小さな ツリを生じた | 内 |
| | 23 " 片面 | 0.12/0.8 | 53 ~ 60 | —— | 内 |
| | 24 半固体I + コート2 片面 | 0.20/0.8 | ツリが大きすぎて不可 | | 外 |
| | 25 " 片面 | 0.40/0.8 | 51 ~ 63 | —— | 内 |
| | 26 " " | 0.55/0.5 | キレ | —— | 外 |

・注 半固体の合計値

| 2. / 2. の比 | 2. / 2. | 抗折力 (kg/cm ²) | 生のコ ート厚み / 生の特 性の厚み (mm/mm) | 内 容 | 注 記 |
|------------|------------------------|------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----|
| 1.05 | 母体 1.245 コート層 1.185 | 55-65 | 0.06/0.7 | 母体 I + コート I 両面 | 内 |
| 1.084 | 母体 1.275 コート層 1.198 | 30-35 | 0.06/0.7 | 母体 II + コート I 両面 | 内 |
| | | 20-25 | 0 / 0.9 | 母体 II のみ | 内 |
| 1.087 | 母体 1.302 コート層 1.198 | 約 85 | 0.06/0.75 | 母体 III + コート I 両面 | 外 |
| | | 約 85 | 0 / 0.75 | 母体 III のみ | 外 |

1. 表裏の合計値

2. 端方向の延伸傾向が生じ、切れを生じ易い

但し、第2表において、

母体 II: Y, O, 8 セン

2. / 2. = 1.275 (第2表)

母体 III: Y, O, 4 セン

2. / 2. = 1.302 (第2表)

(ジルコニアに Al₂O₃, シリカを多く含む)

である。

なお、Y, O, の添加量が5セル未満のもの(母体 III)は、700℃以下の温度での1000hr耐久後の抗折力が片理面にまで劣化する傾向を生ずる。

3. 基礎試験片の強度比較(3)

試験片3-1の作成

(1) ZrO₂ 原料(平均粒径1~2μm、純度99%以上)にY₂O₃(平均粒径0.5~1μm、純度99.9%以上)を6セル添加し、ボールミル中、製法で5時間混合したもの乾燥し、1300℃で2時間焼成した。この製成粉末をボールミルで50時間製成粉砕し、<25μmが80%以上のジルコニア固相溶解質の原料粉末を得た。

(2) この原料粉末にバインダーと増粘剤を加えてスラリーを調、ドクターブレード法で所定の厚み(約0.8mm)のシートを成形した。

(3) 次にコート層の原料として、Al₂O₃(92%, 残りはSiO₂, Me₂Oを主成分とする不純物: 残量<2.5%, 90%)を用いた。

(4) これに有機系バインダーと、増粘剤としてブチルカルビドールを添加してペーストを作成した。

(5) 上記中で得たシート両面に、予め得たアルミナコート用ペーストをそれぞれ、厚さ30μmにスクリーン印刷した。

(6) これを基礎的強度測定のために約5mm、長さ45mmに切断後、大気中で1520℃で4時間焼成し、焼成に厚さ約25μmの溶解質のアルミナコート層を有するジルコニア固相溶解質版(厚さ0.65mm)を作成した。

試験片3-2-1と3-2-2の作成

(1) 試験片3-1における溶解質アルミナコート層上に白金層を形成するための白金原料を次のようにして調製した。

白金(ブラック: スペンジャー 2: 1)100重量部に対し白金塩として用いたジルコニア固相溶解質原料を5重量部加えると共に、有機系バインダーと増粘剤としてブチルカルビドールを加えて白金塗布のペーストを得た。

(2) これを試験片3-1における工程と同様の工程で得たシート(白金ペーストを0.6mmのアルミナペーストのコート厚みは約15μmとし

た。)の片面及び内面に厚さ30μmにスクリーン印刷した。

⑧ これを幅5mm、長さ45mmに切断し、大気中で1520℃で4時間焼成して、片面に厚さ約10μmの緻密質アルミナ層とそれに重なる厚さ約25μmの白金層との成層構造を有するジルコニア固体電解質板(厚さ0.65mm)を作成した。これを試験片32-1とした。又片面に厚さ10μmの緻密質アルミナ層とそれに重なる厚さ約25μmの白金層、多面には厚さ25μmの緻密質アルミナ層のみを有するものを作った。これを試験片32-2とした。

試験片33の作成

⑨ 試験片31における工程④と同様の工程によって、片面にのみアルミナペーストを厚さ30μmにスクリーン印刷した。

⑩ これを幅5mm、長さ45mmに切断後、大気中で1520℃で4時間焼成して、片面のみに厚さ約25μmの緻密質のアルミナコート層を有するジルコニア固体電解質板(厚さ0.65

試験片36の作成

⑪ 試験片31の工程④で得たペーストを用いてドクターブレード法にて厚み約0.8mmのアルミナシートを作成した。

⑫ これを5mm巾、45mm長さに切断し、大気中で1520℃で4時間の焼成を行って、厚さ約アルミナ板(厚み0.65mm)を作成した。

以上のようにして作成した各試験片の断面における抗折強度をスパン18mmの3点支持法で測定し、表3の結果を得た。

mm)を作成した。

試験片34の作成

⑬ コート層の原料として高純度A2、O₃(純度98%以上)平均粒径5μmの粉末に固く焼結しにくいコート層原料を混合した。

⑭ これに有機系バインダーと、溶剤としてブチルカルビドールとを混入してペーストを作成した。

⑮ 試験片31の工程④で得たシートの内面に上記で得たコート用ペーストを厚さ30μmにスクリーン印刷した。

⑯ これを5mm巾、45mm長さに切断後、大気中1520℃で4時間焼成し、ジルコニア固体電解質の内面に30μm程度のいわゆる多孔質層を形成したものを作った。

試験片35の作成

⑰ 試験片31の工程④で得たシートを5mm巾、45mm長さに切断後、大気中1520℃で4時間焼成して、厚さ約25μmの緻密質のアルミナコート層を有するジルコニア固体電解質板(厚さ0.65mm)を作成した。

表 3 示

| 試験片番号 | 抗 折 強 度 (単位: kg/mm ²) | 備 考 |
|-------|--------------------------------------|-----|
| 31 | 45~65 | 本発明 |
| 32-1 | 50~65 | 〃 |
| 32-2 | 50~65 | 〃 |
| 33 | (やいソリを生じた) 45~60 | 外 |
| 34 | 17~25 | 外 |
| 35 | 17~20 | 外 |
| 36 | 40~45 | 本 考 |

4. 酸化ジルコニア固体電解質膜の形成

前記試験片31の工程④におけると同じジルコニア固体電解質原料(Y₂O₃6モル%加)を用いて厚さ0.8mmのシートをドクターブレード法により製作し、幅10mm、長さ50mmに切断した。このシートの片側10mmをばねばり金

面に、第2図に示すように、前記試験片31の上
面が得たアルミナペーストを厚さ15 μ mにス
クリーン印刷した。

次いでこのシートの両面に、アルミナペースト
を印刷しない光側の部分に電極（厚2 μ m）と、
それから延びてアルミナペーストを印刷した部分
上を光側に至るようにリード線（厚1.0 μ m）
とを形成するように、前記試験片32の工程で
用いた白金ペーストを厚さ30 μ mでスクリーン
印刷した（第3図）。

更に上記シートの、先にアルミナペーストを印
刷した部分に重ねて、但し光側においてリードの
太さが一様に出されるようにして、同じアルミナ
ペーストを厚み30 μ mにスクリーン印刷した。
（第4図）。

これを大気中、1520 $^{\circ}$ Cで4時間焼成して第
6図に示した寸法の、たとえば不完全焼成センサ
用として好適な第1実施例の試験素子を得た。

また、上記第3図に示した状態まで作成した中
間生製品に、試験片31の工程で得たアルミナ

ペーストを厚さ25 μ mを
目地として注して、被覆材（アルミナセメント）
を介して固定用金具の長孔内に挿入固定し、
電極部の中央、すなわち、両面からの寸法21
mmの部分と板と直角方向に押し曲げて切取させ
るときの力Pを求めた。その結果を第4表に示
す。

第4表

| | 強化被覆材 の形成 | P（折曲に要した 力、kg） |
|---------------|--------------|-------------------|
| 第1実施例 試験素子 | 有 | 0.5-0.7 |
| 第2実施例 試験素子 | 有 | 0.55-0.75 |
| 第1比較例 試験素子 | 有 | 0.4-0.6 ソリが大きい |
| 第2比較例 試験素子 | なし | 0.2-0.3 |

この表から本発明のジルコニア固体電解質試験
素子の機械的強度が著しく強化されていることが
わかる。

（以下略）

ペーストに対し更に焼成後に貫通孔を形成するた
めの貫通孔形成工程として、孔がくずを挿入したアル
ミナペーストを作成してこれを全面に厚み30
 μ mにスクリーン印刷し、更に光側の電極のある
部分即ち電気化学的作動部分を除く部分に上記試
験片31の工程で得たアルミナペーストを厚さ
30 μ mにスクリーン印刷して第5図に示す如き
第2実施例の試験素子を得た。

次に比較用として、上記第1の実施例におい
て、一方の面のみ被覆材アルミナ層のためのアル
ミナペーストの印刷を施さず、直接白金電極とそ
のリード線とをジルコニア固体電解質シート上に
印刷した以外は同等の条件で製作した第1の比較
用試験素子と、上記第1実施例において両面とも
被覆材アルミナ層のためのアルミナペーストの印
刷を施さず、直接白金電極とそのリード線とをジ
ルコニア固体電解質シート上に印刷した以外は同
等の条件で製作した第2の比較用試験素子とを製
造した。

上記2つの実施例と比較用の試験素子を、第6

本発明の強化ジルコニア固体電解質試験素子
は、機械的強度に優れるため、加工、組立て時
や、使用時における切損事故が大幅に減少し、ま
た、リード線をアルミナ絶縁層上に設けるため、
リード線の絶縁性が改善されている。

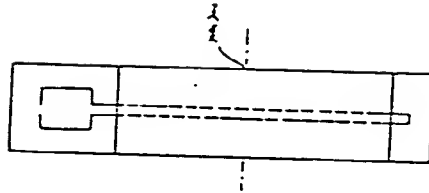
4. 図面の簡単な説明

第1図は、基礎的試験片の試作状態を示す。第
2図-第4図は、それぞれ、両面にアルミナ被覆
材を設けた強化ジルコニア固体電解質の上に電極
およびリード線を設けた第1実施例の強化ジルコ
ニア固体電解質試験素子を示す。第5図は第2実
施例の強化ジルコニア固体電解質試験素子を示
す。なお、(a)、(b)は、それぞれ、平面図と側面
図である。

第6図および第7図は、図2の抗折力測定法の
測定方法を示す。

出願人 日立化成株式会社
代理人 伊藤 正 加 藤 明 司

第 6 図



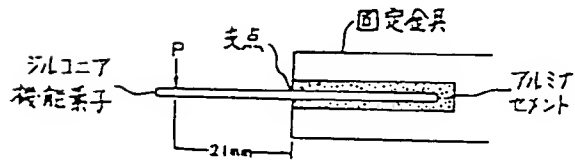
シリコン固体電解質厚み 0.65mm

緻密質アルミ強化層の厚み 10 μ m

白金リード層の厚み 25 μ m

白金リード層の幅 1mm

第 7 図



This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

